

Beschreibung

5 Dekormaterial aus Cycloolefin-Oligomeren

Die Erfindung betrifft ein Material, welches sich aufgrund seiner technischen Eigenschaften, insbesondere seiner optischen Eigenschaften hervorragend als Dekormaterial eignet. Bei dem Material handelt es sich um oligomere Cycloolefine, insbesondere Cycloolefin-Homooligomere sowie Cycloolefin-Co-Oligomere, die durch einen hohen Brechungsindex und eine hohe Abbé-Zahl gekennzeichnet sind.

Dekormaterialien rekrutieren sich gewöhnlich aus Materialien, die das menschliche Ästhetikempfinden positiv beeinflussen. Dies geschieht häufig durch die Formgebung, aber auch durch optische Eigenschaften wie Farbe, Trübung, Klarheit, Reflexionsvermögen, Brillanz etc. So spricht z.B. gebrochenes Glas, insbesondere wenn dieses gefärbt ist, das menschliche Ästhetikempfinden positiv an, so dass gebrochenes und gegebenenfalls gefärbtes Glas heute mit großem Erfolg als Dekormaterial vermarktet wird.

Viele Kunststoffe sind - wie Glas - größtenteils amorph und verhalten sich wie eine erstarrte Schmelze. Kommen dann noch andere Eigenschaften, wie hohe Transparenz, hoher Brechungsindex und hohe Abbé-Zahl hinzu, eignen sich diese Kunststoffe ideal für den Einsatz als Dekormaterial.

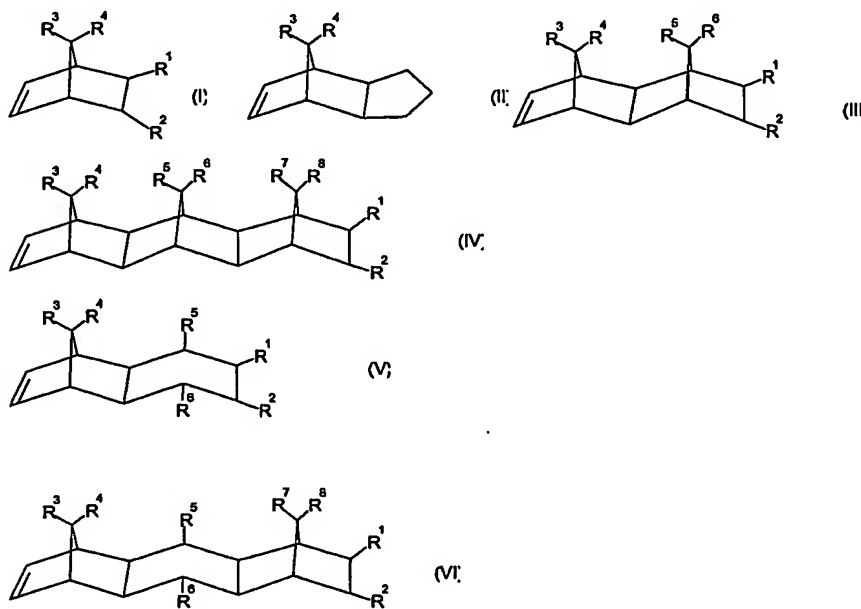
Dekormaterialien aus z.B. Acrylglas oder Polycarbonat z.B. in Form von größeren Diamanten oder größeren Juwelen sind bereits bekannt. Diese zeichnen sich bereits durch hohe Transparenz bzw. Farblosigkeit, aber auch hohe spezifische Dichte aus, weisen aber andererseits auch den Nachteil auf, dass ihre Schmelzen sehr hohe Festigkeiten aufweisen, da sie auf Strukturmaterialien für Spritzguss und Folien basieren. Um in eine gewünschte Form gebracht zu werden, müssen diese mittels Spritzgussmaschinen verarbeitet werden. Dies ist zum einen aufwendig und zum anderen teuer, da der Ausstoß pro Zeiteinheit gering ist. Weiterhin nachteilig ist, dass die Oligomere dieser Materialien toxischen Grenzwerten unterliegen.

Es bestand nach wie vor ein Bedürfnis nach einem preiswerteren, einfacher herzustellenden, nicht toxischen und transparenten Dekormaterial, beispielsweise in Tropfenform.

Die vorliegende Erfindung stellt nun ein solches Dekormaterial zur Verfügung. Die Erfindung betrifft dementsprechend ein Dekormaterial, welches aus einem Cycloolefin-Homo- oder -Co-Oligomeren besteht, dessen Brechungsindex bevorzugt zwischen $n_D = 1,50$ bis $1,60$, besonders bevorzugt $n_D = 1,52$ bis $1,55$ und ganz besonders bevorzugt bei $n_D = 1,5435$ (jeweils gemessen bei 25°C) liegt und dessen Abbé-Zahl bevorzugt zwischen 50 und 60 , besonders bevorzugt 52 bis 58 und ganz besonders bevorzugt bei 56 liegt.

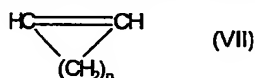
Unter einem Cycloolefin-Co-Oligomeren wird ein Oligomer verstanden, welches aus mindestens einem cyclischen Olefinmonomeren und mindestens einem acyclischen Olefinmonomeren aufgebaut ist. Unter einem Cycloolefin-Homooligomeren wird ein Oligomer verstanden, welches aus gleichen oder verschiedenen cyclischen Olefinmonomeren aufgebaut ist.

Geeignete monomere Cycloolefine sind solche der Formeln I, II, III, IV, V oder VI:



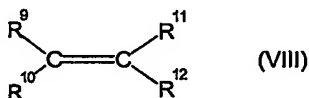
In diesen Formeln sind R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden und bedeuten unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest; oder zwei oder mehrere der Reste R^1 bis R^8 sind cyclisch miteinander verbunden, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln gleiche oder unterschiedliche Bedeutung haben können. Bevorzugte C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffreste sind beispielsweise lineare oder verzweigte C_1 - C_8 -Alkylreste, C_6 - C_{18} -Arylreste, C_7 - C_{20} -Alkylarylreste oder cyclische C_3 - C_{20} -Alkylreste oder acyclische C_2 - C_{20} -Alkenylreste.

Weitere einsetzbare Cycloolefine sind mono-cyclische Olefine der Formel VII:



Hierin ist n eine Zahl von 2 bis 10.

Geeignete acyclische Olefine sind solche der Formel VIII:



Hierin sind R^9 , R^{10} , R^{11} , und R^{12} gleich oder verschieden und bedeuten unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffrest, z.B. einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder C_6 - C_{14} -Arylrest.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Cycloolefin-Co-Oligomere geeignet, welche mindestens ein Cycloolefin der Formeln I bis VI und mindestens ein acyclisches Olefin der Formel VIII als Comonomer enthalten. Dabei sind als acyclische Olefine VIII solche bevorzugt, die insgesamt 2 bis 20 C-Atome aufweisen, insbesondere unverzweigte acyclische Olefine mit 2 bis 10 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen und/oder Butylen. Der Anteil an Einheiten acyclischer Olefine der Formel VIII im Oligomeren beträgt bis zu 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Cycloolefin-Co-Oligomers.

Unter den vorstehend beschriebenen Cycloolefin-Homooligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren sind insbesondere diejenigen bevorzugt, die Einheiten polycyclischer Olefine mit Norbornen-Grundstruktur, besonders bevorzugt Norbornen oder Tetracyclododecen, enthalten. Besonders bevorzugt sind auch Cycloolefin-Co-Oligomere, die Einheiten acyclischer Olefine, insbesondere Ethylen, enthalten. Wiederum besonders bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Co-Oligomere, welche 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% an Ethyleneinheiten enthalten (bezogen auf das Gewicht des Co-Oligomeren). Von diesen wiederum ganz besonders bevorzugt sind Norbornen/Ethylen-Co-Oligomere.

Erfindungsgemäß wird unter einem Oligomeren ein Material verstanden, welches aus mehr als zwei Monomerbausteinen aufgebaut ist, aber noch kein Polymer ist, d.h. die Anzahl der verketteten Monomere ist nach oben hin durch die Verschlaufungslänge (s. bzw. Ferry: „Viscoelastic properties of Polymers“, Wiley 1980, S. 247ff) begrenzt.

Im Bereich unterhalb des sog. kritischen Molekulargewichtes M_c , welches der doppelten Länge des Verhängungsmolekulargewichts (auch Entanglement-Molekulargewicht) M_e entspricht, zeigt das Oligomer ein newtonisches Fließverhalten, d. h. der Logarithmus des Molekulargewichtes, $\log M_w$, ist dem Logarithmus der Nullscherviskosität, $\log \eta_0$, direkt proportional und hat die Steigung $m = 1$. Oberhalb des Logarithmusses des kritischen Molekulargewichtes, $\log M_c$, beträgt der Wert der Proportionalitätskonstanten $m = 3,4$.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Monomeren, insbesondere bei den Norbornen- und Ethylen-Monomeren liegt die Verschlaufungslänge bei $M_c = 2 * M_e = 10.000 \text{ g/mol}$, bevorzugt bei $M_c = 2 * M_e = 8.500 \text{ g/mol}$, insbesondere bei $M_c = 2 * M_e = 7.200 \text{ g/mol}$. Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen Cycloolefin-Co-Oligomere durch ein Molekulargewicht (Bestimmung über Gelpermeationschromatographie GPC bei 35°C in CHCl_3) von 5.000 g/mol , bevorzugt 4.250 g/mol , besonders bevorzugt 3.600 g/mol beschreiben. Hierbei ist M_c das kritische Molekulargewicht und M_e das Entanglement-Molekulargewicht.

Vorteilhaft für die Herstellung von kugelförmigem Dekormaterial ist es, wenn die intrinsische Viskosität (bestimmt gemäß ISO 16289 bzw. DIN 53728 bei 135 °C in Dekalin) des Cycloolefin-Co-Oligomeren im Bereich von $[\eta] \leq 25$, bevorzugt $[\eta] \leq 20$, insbesondere $[\eta] \leq 18$ liegt. Liegt die Verschlaufungslänge über $M_c = 2 * M_e > 10.000$ g/mol oder das Molekulargewicht über 5.000 g/mol, ist das aufgeschmolzene Material nicht mehr tropfbar, was dazu führt, dass sich beim Ausformen der Tropfen Fäden ziehen und durch das weitere Absetzen von Polymerschmelze auf diese Fäden sog. Perlenschnüre bilden. Ist andererseits die Verschlaufungslänge kleiner als $M_c = 2 * M_e = 6.000$ g/mol oder das Molekulargewicht geringer als 3.000 g/mol, so wird die Polymerschmelze so dünnflüssig, dass sich keine regelmäßigen Tropfen mehr ausbilden, sondern eher längliche Gebilde.

Für bestimmte Dekoreffekte hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Dichte der Polymerkugeln des Cycloolefin-Homooligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren geringfügig unter 1,0 g/cm³ liegt, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,99 bis 1,00 g/cm³, bevorzugt 0,95 bis 1,00 g/cm³, insbesondere 0,90 bis 0,99g/cm³ liegt. Dies eröffnet die Möglichkeit, Schwimmpelren mit hohem Glanz und hoher Brechkraft bereitzustellen. Andere Kunststoffe wie Polyethylen und Polypropylen haben zwar ebenfalls eine Dichte < 1,00 g/cm³, haben aber nicht den entsprechenden Glanz bzw. den hohen Brechungsindex. Materialien wie Polycarbonat oder Polymethylmethacrylat haben eine solch hohe Dichte, dass man Dekorationsperlen aus diesem Material nicht mit einer Dichte < 1,00 g/cm³ herstellen kann. Bei der Herstellung der Dekorationsperlen aus Cycloolefin-Homooligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren kann man jedoch je nach Verfahrensbedingungen verschiedene Dichten um 1,00 g/cm³ erhalten.

Die Herstellung der Cycloolefin-Oligomere geschieht zweckmäßigerweise durch eine heterogene oder homogene Katalyse mit metallorganischen Verbindungen und ist in einer Vielzahl von Dokumenten beschrieben. Geeignete Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titan- bzw. Vanadiumverbindungen in Verbindung mit Aluminiumorganylen werden in DD 109 224, DD 237 070 und EP-A-0 156 464 beschrieben. EP-A-0 283 164, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893 und EP-A-0 503 422 beschreiben die Herstellung von Cycloolefin-Co-Polymeren (COC) mit

Katalysatoren, basierend auf löslichen Metallocenkomplexen, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dekormaterialien besonders bevorzugt sind. Um bei der Polymerisation mit Aluminiumorganylen die entsprechenden Molekulargewichte zu erhalten, wird die Kettenlängenzunahme mittels Viskositätsmessung beobachtet und bei Erreichung des kritischen Molekulargewichtes M_c die Polymerisation durch Zugabe von Wasserstoff geregelt bzw. zum Stillstand gebracht.

Die so hergestellten Cycloolefin-Oligomere zeichnen sich durch eine sehr geringe Trübung (gemessen nach ISO 14782) von 1 – 10 %, bevorzugt 2 – 8 %, besonders bevorzugt 3 – 6 % aus. Sie besitzen eine Klarheit / Lichttransmission (gemessen nach DIN EN ISO 13468-1) von 90 – 99 %, bevorzugt 92 – 98 %, besonders bevorzugt 94 – 97 % sowie eine Brillanz (gemessen nach DIN EN ISO 2813) von 85 – 140 %, bevorzugt 90 – 135 %, besonders bevorzugt 95 – 130 %. Ihr Brechungsindex (gemessen nach DIN EN ISO 489) liegt bei $n_D = 1,50$ bis 1,60, insbesondere $n_D = 1,52$ bis 1,55 und besonders bevorzugt bei $n_D = 1,5435$ und ihre Abbé-Zahl (gemessen nach DIN EN ISO 489) bei 50 bis 60, insbesondere bei 52 bis 58 und besonders bevorzugt bei 56.

Das erfindungsgemäße Dekormaterial aus den Cycloolefin- Oligomeren kann jede beliebige Form annehmen, z.B. Kugel-, Zylinder- oder Plattenform; besonders bevorzugt ist die Kugelform, z.B. in Gestalt von Tropfen oder abgeflachten Kugeln. Um solche Formen herzustellen, wird das Cycloolefin- Oligomere z.B. in einem Extruder aufgeschmolzen und dann beispielsweise auf ein Transportband getropft bzw. ausgebracht. Zur Herstellung von Strängen oder Platten kann das Cycloolefin-Oligomer beispielsweise durch eine Lochdüse oder Spaltdüse extrudiert und aufgenommen werden.

Verwendet man ein Cycloolefin-Oligomer mit einer Dichte, die geringfügig über $1,0 \text{ g/cm}^3$ - also der Dichte von Wasser - liegt, d. h. zwischen $1,0$ bis $1,02 \text{ g/cm}^3$, so lassen sich durch Variation der Abkühlbedingungen Vakuolen in den Tropfen 'einfrieren', die zu einer geringfügigen Erniedrigung der Gesamtdichte der erhaltenen Tropfen (Kugeln, abgeflachte Kugeln) führen. Man erhält so Produkte, deren Dichte

um 1,0 herum schwankt bzw. unter 1,0 g/cm³ liegt, was dazu führt, dass das erhaltene Dekormaterial je nach Dichte der Tropfen, in Wasser gegeben, zum Teil aufschwimmt, zum Teil im Wasser schwebt und zum Teil absinkt.

5 Das erfindungsgemäße Dekormaterial kann beispielsweise als Füllung von Glasvasen, in Kombination mit natürlichen und nichtnatürlichen Dekorationsmaterialien wie beispielsweise gefärbter Sand, Nelken, Aluminiumhobelspänen, Moos, getrocknetem und/oder frischen Blumen bzw. Blumengestecken, Gräsern usw. eingesetzt werden.

10 Ferner wird das beanspruchte Dekorationsmaterial auch als Blickfang in Schaufenstern ausgestreut bzw. als Tischdekoration als Auslegware verwendet. Eine weitere Anwendung für das Dekorationsmaterial ist das Befüllen von Gefäßen und das Draufplatzieren von Kerzen vorzugsweise in Form von sog. Teelichtern.
15 Hierbei kommt dem beanspruchten Dekorationsmaterial aus Cycloolefin-Oligomeren zu gute, dass die Schmelze gemäß Brandklassenverordnung DIN 4102-1 auf die Baustoffklasse B1 und B2 sowohl die Baustoffklasse B2 (Kantenbeflammung im Brennkasten nach DIN 50050-1) als auch die Anforderung an die Baustoffklasse B1 erfüllt und somit schwer entflammbar ist.

20 Dekorationsperlen bestehend aus Cycloolefin-Oligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren haben, wenn sie als Kugeln, abgeflachte Kugeln bzw. Ellipsoid verwendet werden, die Eigenschaft, dass sich das Umgebungslicht bzw. das Licht von gerichteten oder ungerichteten Lichtquellen in ihren Grenzflächen bündelt und
25 es somit zu einer Lichtverstärkung kommt. Dieser Effekt ist vergleichbar mit einem Hohlspiegel, wenn sich die Lichtquelle zwischen Brennpunkt und Hohlspiegeloberfläche befindet und es somit zu einem vergrößerten virtuellen Bild kommt.

30 Meßmethoden

Es wurden die folgenden Meßmethoden zur Bestimmung von Produkteigenschaften verwendet:

Bestimmung des Verschlaufungsgrades

Die Abhängigkeit der Nullscherviskosität linearer Oligomere / Polymere vom Molekulargewicht gliedert sich in zwei Bereiche:

$$\begin{array}{ll} \eta_0 \propto M_w & \text{für } M_w < M_c \\ \eta_0 \propto M_w^{3,4} & \text{für } M_w > M_c \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{wobei } M_w = \text{Gewichtsmittel des Molekulargewicht} \\ \text{wobei } M_c = \text{kritisches Molekulargewicht} \end{array}$$

Polymere mit einem höheren Molekulargewicht als das kritische Molekulargewicht M_c können Verschlaufungen ausbilden, woraus die sehr viel höhere Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität resultiert.

Trägt man nun in ein doppelt-logarithmisches Diagramm $\log M_w$ gegen $\log \eta_0$, d. h. den Logarithmus des Gewichtsmittels des Molekulargewichts gegen den Logarithmus der Nullscherviskosität, auf, so hat man im Bereich niederer Werte eine direkte Proportionalität zwischen $\log M_w$ und $\log \eta_0$. Dies ist der Newtonische Bereich einer Polymerschmelze, welcher den Oligomeren zugerechnet wird. Erst oberhalb des kritischen Molekulargewichts, beginnen die Oligomere sich zu verschlaufen, sodass man sie dann Polymere nennt. Die Steigung in der Auftragung $\log M_w$ gegen $\log \eta_0$ ist dann 3,4.

Man bestimmt das kritische Molekulargewicht also durch Auftragung verschiedener Gewichtsmittel des Molekulargewicht gegen die korrespondierende Nullscherviskosität und erhält eine Auftragung, die im unteren Molekulargewichtsbereich die Steigung $m = 1$ und im höheren Molekulargewichtsbereich die Steigung $m = 3,4$ besitzt. Dort, wo sich beide Geraden schneiden, ist das kritische Molekulargewicht M_c .

Bestimmung der intrinsischen Viskosität

Die Ableitung der Viskosität nach der Konzentration wird als verallgemeinerter Staudingerindex $\{\eta\}$ bezeichnet. D. h. $\delta \ln \eta / \delta c_2 = \{\eta\}$. Durch Grenzwertbildung $c \rightarrow 0$ (Grenzfall unendlicher Verdünnung) und $\gamma / \delta s \rightarrow 0$ (Grenzfall unendlich kleiner Scherraten) erhält man den Staudingerindex, welcher anschaulich gesehen das

Volumen darstellt, das von Knäueln, die von einem Gramm Polymer gebildet werden, in unendlich verdünnter Lösung ausgefüllt wird:

$$\lim_{\substack{c_2 \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow 0}} \{\eta\} = [\eta] = \lim_{\substack{c_2 \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow 0}} \frac{\eta_{\text{Spez}}}{c}$$

mit $[\eta]$: ml / g und c_2 = Konz. des Oligomeren in der Lösung

- 5 Da es sich bei dem Staudingerindex (intrinsic viscosity) um einen Grenzwert handelt, wird zur Ermittlung die reduzierte Viskosität verwendet. Diese wird bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt und kann mit Hilfe von empirischen Gleichungen auf $c_2 = 0$ extrapoliert werden.

- 10 Gemessen wird der Staudingerindex in Kapillarviskosimetern, wobei man geringe Mengen des Oligomeren oder Polymeren in einer Konzentrationsreihe in CHCl_3 löst und die Zeit misst, die diese Lösung durch das Kapillarviskosimeter benötigt. Diese Zeiten werden um die Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels verringert. Eine Tabelle über die Durchlaufzeiten gibt die dazugehörige Viskosität an. Diese wird durch die Konzentration des Oligomers in der Lösung geteilt und gegen die
- 15 Konzentration aufgetragen. Die Extrapolation dieser Konzentrationsreihe gegen 0 ergibt den Staudingerindex.

Im folgenden wird die Erfindung an hand von Beispielen näher erläutert:

Beispiele

- 20 **Herstellung eines Cycloolefin-Co-Oligomers**

Herstellung von tetracyclododecen/Ethylen- und Norbornen/Ethylen-Co-Oligomeren

(Die Abbruchreaktion wird durch Versetzen der reaktiven Lösung mit Aceton herbeigeführt, die Einbauraten Ethylen / Norbornen durch den Wasserstoffanteil geregelt.)

- 25 600 cm³ einer Lösung von Tetracyclododecen (TCD) oder Dicyclopantadien (DCPD) in Toluol wird in einen 1,5 dm³ Autoklaven vorgelegt, welcher vorab hinreichend mit Ethylen gereinigt wurde. 5 cm³ einer Methylaluminioxanlösung in Toluol (Crompton; 10% Stärke bezogen auf das Gewicht der Methylaluminioxanlösung mit einer
- 30 molekularen Masse von 1.000 g/mol gemäß kryoskopischer Bestimmung) werden im Gegenstrom in den Reaktor dosiert, welcher in geeigneter Weise vorbereitet wurde,

d.h. vorher evakuiert und frei von Luftfeuchtigkeit bereitgestellt wurde, und 10 Min. bei 70 °C gerührt. Diese Lösung wird dann mit Ethylen oder einer Mischung von Ethylen und 5 % Wasserstoff durch mehrfachen Druckausgleich gesättigt. Eine Lösung von 0,004 mMol des Metallocenkomplexes $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ in 10 cm³ Methylaluminoxanlösung in Toluol wird nach einer Aktivierungszeit von 15 min. zugegeben. Die Aktivierung erfolgt durch chemische Reaktion der beiden Komponenten miteinander. Mittels Rühren (750 Upm.) wird die Oligomerisation durchgeführt bis ein vollkommener Ethylenverbrauch von 7 Litern eingetreten ist, wobei der Ethylendruck durch weitere Dosierung aufrechterhalten und die Temperatur bei 70 °C beibehalten wird.

Nach Ende der Reaktionszeit wird die Lösung in einen Behälter abgelassen und sofort mit 5 dm³ Aceton versetzt, für 10 min. gerührt und der ausgefällte Niederschlag des Cycloolefin-Co-Oligomeren anschließend abgefiltert. Der Filterkuchen wird abwechselnd mit drei Portionen einer 10 %igen HCl-Lösung und Aceton gewaschen, der Rückstand mit Aceton aufgeschlämmt und erneut gefiltert. Das Oligomer, welches auf diese Weise gereinigt wurde, wird bei 45 °C unter reduziertem Atmosphärendruck (0,2 bar) für 15 Stunden getrocknet.

Eigenschaften des Oligomeren: Man erhält nach der oben beschriebenen Methode ein Oligomer, welches glasklar sowie aufgrund des molekularen Aufbaus bzw. der Anordnung von Ethylen und Norbornen vollkommen amorph ist. D. h. das Cycloolefin-Oligomer hat keinerlei Kristallgitter und somit auch keinerlei kristalline Anteile. Es erstarrt glasartig und kann durch Erwärmen über den sog. Glaspunkt wieder verflüssigt werden. Sinkt die Temperatur unter die Glaspunkttemperatur, so erstarrt das Cycloolefin-Oligomer wieder glasartig mit hoher Transparenz und hohem Glanz.

Herstellung eines Dekormaterials

Das TCD-Oligomere aus Beispiel 1 wurde nach dem **Rotoform-Verfahren** der Fa. Sandvik / Fellbach (**s. Abb. 1**) zu Pastillen verarbeitet. Das Pastillier-Verfahren besteht aus dem Sandvik-Rotoform Tropfenformer (1), mit dem die flüssige Oligomerschmelze auf ein kontinuierlich umlaufendes Stahlband (2) aufgebracht wird. Kühlwasser (3) wird an die Unterseite des Stahlbandes gesprüht und der so

optimierte Wärmeaustausch lässt die Tropfen rasch erstarren. Mit diesem Verfahren werden geschmolzene Produkte direkt in Granulate und Pastillen geformt, sodass das Zerkleinern oder Mahlen völlig überflüssig ist. Dieses reduziert Kosten und verhindert Umweltbelastungen durch Staub oder Lärm.

5 Mit dem kontinuierlich arbeitenden Sandvik Stahlbandkühler wird ein indirekter Wärmeaustausch vollzogen, so dass weder die Oligomerschmelze noch das Kühlwasser verunreinigt werden und das Wasser problemlos abgeleitet oder ins System zurückgeführt werden kann. Die in diesen Anlagen hergestellten Pastillen
10 sind so abriebfest, dass die Arbeitsumgebung selbst bei großen Durchsätzen staubfrei bleibt. Es sind also keinerlei Maßnahmen zur Abluftreinigung nötig.

Damit bietet dieses System die Kombination aus einfachem verfahrenstechnischen Aufbau, hohem Wirkungsgrad, ausgezeichneter Produktqualität und minimaler
15 Umweltbelastung.

Zur Herstellung der Dekorationsperlen mit unterschiedlicher Dichte ist es nötig, die Abkühlbedingungen gezielt zu steuern. Wenn man Dekorationsperlen mit einer Dichte über 1,00 g/cm³ erhalten will, so muss der Abkühlprozess derart gesteuert
20 werden, dass die Schmelze mindestens unter die sog. Glas temperatur abgekühlt wird. Im Fall der Cycloolefin-Oligomeren liegt die Glas temperatur zwischen 60 und 70 °C, bevorzugt zwischen 62 und 68 °C und besonders bevorzugt bei 65 °C.

Über die Abkühlrate bzw. Abkühlgeschwindigkeit, die sich aus der Differenz der Schmelzetemperatur sowie der Temperatur des Kühlmediums und er Verweilzeit ergibt, kann man das Abschrecken bzw. das Erstarren der Schmelze steuern. Da
25 die Schmelze von außen, d. h. der Grenzfläche des Oligomerentropfens zur Luft bzw. zum Stahlband, nach innen abkühlt, bilden sich je nach Abkühlrate durch die Schwindung der Cycloolefin-Oligomerenschmelze unterschiedlich große Vakuolen.
30 Über die Größe der Vakuolen lässt sich die Gesamtdichte der Dekorationsperlen steuern und es lässt sich damit erreichen, dass manche Dekorationsperlen die Dichte von 1,02 g/cm³, d. h. ohne Vakuolen sind und damit z.B. in Wasser absinken, sowie, dass manche genau die Dichte von 1,00 g/cm³ haben und damit z.B. in

Wasser schweben, sowie manche eine geringere Dichte unter $1,00 \text{ g/cm}^3$ haben und damit z. B auf der Wasseroberfläche schwimmen.

Zur Beschickung des Rotoformers zur Herstellung der Dekorationsperlen wird
5 entweder ein Schmelzestrom aus dem Synthesereaktor abgeleitet oder schon vorher
hergestelltes Cycloolefin-Oligomer in einem statischen Mischer bzw. durch einen
Extruder eingebracht und aufgeschmolzen und über beheizte Schmelzeleitungen
zum Rotoformer geleitet. Wichtig ist hierbei, dass die Schmelze zum einen homogen
10 aufgeschmolzen ist und zum anderen, dass die Schmelze frei von Gasen ist. Dies
wird im Falle des statischen Mixers durch ein Vakuum über der Schmelze erreicht,
beim Extruder entgast dieser durch die Verdichtung der Schmelze gegen den
Förderstrom und bei der Beschickung durch die Syntheseanlage sind aufgrund der
Verfahrensbedingungen keinerlei Gase in der Schmelze vorhanden.

15 Eingeschleppte Gase in der Schmelze führen dazu, dass sich beim Formen der
Dekorationsperlen im Rotoformer aufgrund des Dichteunterschieds zwischen Luft
und Oligomerschmelze sehr kleine Bläschen bilden, und zwar vorzugsweise an
deren Oberfläche, die dann die Brillanz der Perlen beeinträchtigen, da sie aufgrund
ihrer geringen Größe das Licht stark streuen. Solche Dekorationsperlen wirken trüb
20 im Vergleich zu denen, deren Schmelze frei von Blasen ist. Überraschenderweise
stört die sich gegebenenfalls im Inneren bildende Vakuole die Brillanz einer
Dekorationsperle nicht, sondern liefert zusätzlich interessante Brechreflexe.

Ein weiterer Grund, keine Gase, insbesondere Sauerstoff, in der Schmelze
25 einzuschließen, ist der mögliche oxidative Angriff der Monomeren in den Cycloolefin-
Oligomeren, die durch oxidativen Abbau zu einer ungewollten Gelb- bis
Braunfärbung führen kann.

Die Temperatur der Oligomerschmelze liegt zwischen 150 und 300°C , bevorzugt
30 zwischen 180 und 280°C und besonders bevorzugt zwischen 200 und 260°C . Die
intrinsische Viskosität der Schmelze liegt bei diesen Temperaturen bei $\leq 15 \text{ Pas}$,
bevorzugt $\leq 12 \text{ Pas}$ und besonders bevorzugt bei $\leq 10 \text{ Pas}$. Die
Herstellungsbedingungen werden so gewählt, dass die Schmelze hinreichend

hochviskos ist, um große Tropfen zu bilden, aber gleichzeitig so niedrigviskos ist, dass sich beim Ausbringen der Schmelze auf das Sandvikband keine Fäden aus der Schmelze ziehen. Die Temperatur des Kühlmittels muss mindestens kleiner als die Glasübergangstemperatur des Cycloolefin-Oligomeren sein, damit diese sich
5 entsprechend ausformen und verfestigen. Ferner muss die Verweilzeit auf dem Sandvikband so lange sein, dass die Oligomerschmelze unter den Glaspunkt abkühlt, da sonst die Gefahr besteht, dass die Dekorationssperlen beim Absacken bzw. Verpacken zusammenbacken. Eine für die Anwendung wesentliche Eigenschaft der Cycloolefin-Homo-Oligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren ist,
10 dass sie nach dem Erstarren nicht klebrig sind und somit nicht durch Van-der-Wals-Kräfte oder sonstige Adhäsionskräfte aneinander kleben. Die benötigte Kühltemperatur für das Kühlwasser bewegt sich in den Grenzen zwischen 5 bis 70 °C, vorzugsweise zwischen 10 °C und 25 °C und besonders bevorzugt zwischen 15 und 20 °C.

15 Die Form und Größe der Dekorationssperlen lässt sich über die Menge der ausgetragenen Schmelze, die Bandgeschwindigkeit, die Schmelzetemperatur sowie die Abkühlrate bzw. Temperaturdifferenz zwischen der Schmelzetemperatur und dem Kühlmedium sowie die Verweilzeit variieren. So lassen sich bei geeigneten Bedingungen, d. h. relativ kalte Schmelzetemperatur, langsame
20 Bandgeschwindigkeit, geringe bis mittlere Schmelzemenge und hohe Gegenkühlung Dekorationssperlen von nahezu perfekter Kugelform herstellen. Bei sehr hohen Schmelzetemperaturen, hoher Bandgeschwindigkeit, hoher Schmelzemenge und geringer Gegenkühlung erhält man eher länglich ellipsoide Dekorationssperlen.

25 Das Verhältnis der Achsen a:b:c der Dekorationssperlen kann in den Grenzen 1:1:1 (ideale Kugelform) bis 10:1:1 bzw. 1:10:1 oder 1:1:10 (ellipsoide Form) schwanken. Prozessbedingt kann es zu einer Abweichung von der Kugelform kommen, da die Schmelze auf dem Kühlband abgesetzt wird und es im anfangs noch geschmolzenen Zustand unter dem Eigengewicht entsprechend der Gravitation zur
30 Abflachung der Seite kommen kann, die mit dem Kühlband direkt im Kontakt steht. Die Abflachung wird auch dann begünstigt, wenn die Kühltemperatur des Bandes des Rotoformers besonders kalt ist. Dann ist der Wärmeübergang zu diesem Band besonders hoch, während der Wärmeübergang zur umgebenden Luft geringer ist, da

sowohl die Oligomerschmelze wie auch die Luft keine gute Wärmeleitfähigkeit besitzen. Somit kühlt die Schmelze an dieser Phasengrenze langsamer ab als zum Band hin, was ein Nachfließen der Schmelze begünstigt. Dies kann man verhindern bzw. beeinflussen, in dem man die Luft, welche die auf dem Kühlband liegenden Dekorationsperlen umgibt, zusätzlich abkühlt.

Eigenschaften der so hergestellten Dekormaterialien

Verwendet wurde ein Cycloolefin-Co-Oligomer bestehend auf Ethylen und Norbornen mit einem Molekulargewicht $M_w = 3.700 \text{ g/mol}$ (bestimmt durch GPC bei 35°C in CHCl_3). Die Bedingungen zur Herstellung der Dekorationsperlen wurde wie folgt gewählt:

Beispiel 1:

Die Durchsatzmenge der Oligomerschmelze, welche aus dem Synthesereaktor zum Sandvikband geführt wird, wurde auf 1,5 to/h pro Band geregelt. Die Temperatur der Schmelze betrug 190°C und die Temperatur des Lochrohres 225°C .

Die Kühlzone 1 wurde auf 10°C bei einem Wasserdurchsatz von $7 \text{ m}^3/\text{h}$, die Kühlzone 2 ebenfalls auf 10°C bei einem Wasserdurchsatz von $12 \text{ m}^3/\text{h}$ sowie die Luftkühlung auf 20°C und $5.000 \text{ m}^3/\text{h}$ geregelt.

Die Tropffrequenz wurde auf 65% der Bandgeschwindigkeit eingestellt. Die Verweilzeit auf dem Sandvikband war ca. 30 sec.

Beispiel 2:

Die Durchsatzmenge der Oligomerschmelze, welche aus dem Synthesereaktor zum Sandvikband geführt wird, wurde auf 1,5 to/h pro Band geregelt. Die Temperatur der Schmelze betrug 180°C und die Temperatur des Lochrohres 215°C .

Die Kühlzone 1 wurde auf 7 °C bei einem Wasserdurchsatz von 10 m³/h, die Kühlzone 2 ebenfalls auf 7 °C bei einem Wasserdurchsatz von 18 m³/h sowie die Luftkühlung auf 10 °C und 5.000 m³/h geregelt.

Die Tropffrequenz wurde auf 75% der Bandgeschwindigkeit eingestellt. Die Verweilzeit auf dem Sandvikband war ca. 60 sec.

Beispiel 3:

Die Durchsatzmenge der Oligomerschmelze, welche aus dem Synthesereaktor zum Sandvikband geführt wird, wurde auf 1,5 to/h pro Band geregelt. Die Temperatur der Schmelze betrug 185 °C und die Temperatur des Lochrohres 220 °C.

Die Kühlzone 1 wurde auf 8,5 °C bei einem Wasserdurchsatz von 8,5 m³/h, die Kühlzone 2 ebenfalls auf 10 °C bei einem Wasserdurchsatz von 15 m³/h sowie die Luftkühlung auf 15 °C und 5.000 m³/h geregelt.

Die Tropffrequenz wurde der 70% der Bandgeschwindigkeit eingestellt. Die Verweilzeit auf dem Sandvikband war ca. 45 sec.

Eigenschaften der Dekorationsperlen:

Beispiel	Dichte [g/cm ³]	Abbé- Zahl	Trübung [%]	Klarheit [%]	Brillanz [%]	Staudingerindex [ml/g]	Brechungsindex n _D (25 °C)
1	1,02	56	2	98	135	18	1,5435
2	0,95	54	2	98	135	18	1,5435
3	1,00	55	2	98	135	18	1,5435

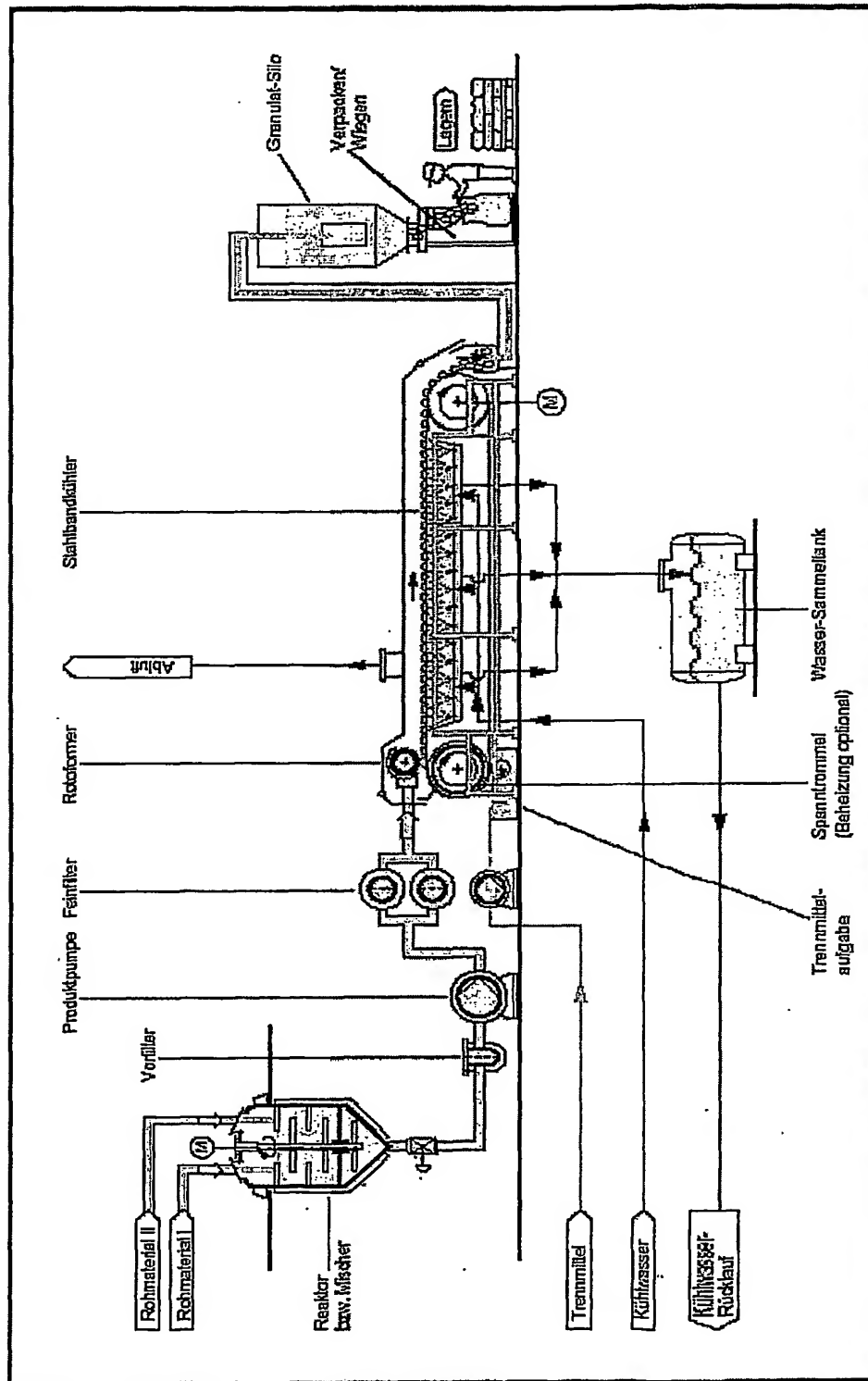
Patentansprüche

1. Dekormaterial, welches aus einem Cycloolefin-Co-Oligomeren besteht, dessen Brechungsindex zwischen n_D (25 °C) = 1,50 bis 1,60 liegt und dessen Abbé-Zahl zwischen 50 und 60 liegt.
2. Dekormaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer aus mindestens einem cyclischen Olefinmonomeren und mindestens einem acyclischen Olefinmonomeren aufgebaut ist.
3. Dekormaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer ein Norbornen/Ethylen- oder Tetracyclododecen/Ethylen-Co-Oligomer ist.
4. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer eine Verschlaufungslänge von $M_c = 2 * M_e = 10.000$ g/mol aufweist.
5. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer ein Molekulargewicht von < 5.000 g/mol aufweist.
6. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer eine mittlere Kettenlänge von kleiner $2 * M_e$ besitzt.
7. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die intrinsische Viskosität des Cycloolefin-Co-Oligomeren im Bereich von $[\eta] \leq 25$ bis ≤ 15 liegt.
8. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte des Cycloolefin-Co-Oligomeren zwischen 0,95 und 1,05 g/cm³ liegt.

9. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer eine Trübung von 1 - 10 % besitzt.
- 5 10. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer eine Klarheit von 90 – 99 % besitzt.
- 10 11. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer eine Brillanz von 85 – 140 % besitzt.
12. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, in Kugel-, Zylinder- oder Plattenform.
- 15 13. Verfahren zur Herstellung eines Dekormaterials nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Cycloolefin-Co-Oligomer aufschmilzt, in geschmolzenem Zustand in die gewünschte Form bringt und dann abkühlt.
- 20 14. Verfahren zur Herstellung eines Dekormaterials nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Cycloolefin-Co-Oligomer aufschmilzt, in geschmolzenem Zustand in die gewünschte Form bringt und dann mit einem Sandvikband derart abkühlt, dass eine starke Schwindung in den Dekorationsperlen entsteht, so dass die Dichte der Dekorationsperlen $< 1,00 \text{ g / cm}^3$ ist.
- 25 15. Mischung aus zwei oder mehreren Dekormaterialien nach Anspruch 1, wobei mindestens ein Teil des Dekormaterial eine Dichte von größer $1,0 \text{ g/cm}^3$ und ein anderer Teil eine Dichte von kleiner und/oder gleich $1,0 \text{ g/cm}^3$ aufweist.
- 30 16. Verwendung eines Dekormaterials nach Anspruch 1 als Füllmaterial in Vasen, als Auslegware in Schaufenstern oder als Tischdekormaterial.

1/1

Abb. 1: Verfahrensschema der Fa. Sandvik zur Herstellung von Granulatpastillen



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F232/00 B44C5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F B44C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 224 123 A (PPG INDUSTRIES, INC) 3 June 1987 (1987-06-03) abstract page 5, line 32 - page 7, line 4 examples III, VII, X -----	1-16
A	DE 196 52 338 A1 (HOECHST AG, 65929 FRANKFURT, DE) 18 June 1998 (1998-06-18) page 13, line 2 - page 16, line 43 -----	1-16
A	US 4 591 626 A (KAWAI ET AL) 27 May 1986 (1986-05-27) column 2, line 35 - column 9, line 45 -----	1-16
A	US 6 313 251 B1 (TOH HUAN KIAK ET AL) 6 November 2001 (2001-11-06) column 2, line 1 - column 13, line 44 -----	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2005

Date of mailing of the international search report

30/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vogel, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012962

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0224123	A	03-06-1987	CA 1290489 C	08-10-1991
			DE 3682031 D1	21-11-1991
			EP 0224123 A2	03-06-1987
			JP 1920177 C	07-04-1995
			JP 6045658 B	15-06-1994
			JP 62129337 A	11-06-1987
			US 4959429 A	25-09-1990
DE 19652338	A1	18-06-1998	AU 5856998 A	15-07-1998
			DE 59704899 D1	15-11-2001
			WO 9827125 A1	25-06-1998
			EP 0946616 A1	06-10-1999
			ES 2165637 T3	16-03-2002
			JP 2001506293 T	15-05-2001
			US 6365686 B1	02-04-2002
US 4591626	A	27-05-1986	JP 1890823 C	07-12-1994
			JP 6015579 B	02-03-1994
			JP 61073705 A	15-04-1986
			JP 60090204 A	21-05-1985
			JP 1878839 C	07-10-1994
			JP 6004689 B	19-01-1994
			JP 60099111 A	03-06-1985
			DE 3484047 D1	07-03-1991
			EP 0141610 A2	15-05-1985
			US RE34061 E	08-09-1992
US 6313251	B1	06-11-2001	AT 199916 T	15-04-2001
			AU 709040 B2	19-08-1999
			AU 5680796 A	18-12-1996
			WO 9638486 A1	05-12-1996
			BR 9608514 A	08-06-1999
			CA 2221939 A1	05-12-1996
			CN 1185789 A ,C	24-06-1998
			DE 69612195 D1	26-04-2001
			DE 69612195 T2	02-08-2001
			EP 0828766 A1	18-03-1998
			IL 118440 A	23-12-2001
			JP 11507087 T	22-06-1999
			US 6166158 A	26-12-2000
			US 5977276 A	02-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012962

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F232/00 B44C5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F B44C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 224 123 A (PPG INDUSTRIES, INC) 3. Juni 1987 (1987-06-03) Zusammenfassung Seite 5, Zeile 32 - Seite 7, Zeile 4 Beispiele III, VII, X -----	1-16
A	DE 196 52 338 A1 (HOECHST AG, 65929 FRANKFURT, DE) 18. Juni 1998 (1998-06-18) Seite 13, Zeile 2 - Seite 16, Zeile 43 -----	1-16
A	US 4 591 626 A (KAWAI ET AL) 27. Mai 1986 (1986-05-27) Spalte 2, Zeile 35 - Spalte 9, Zeile 45 -----	1-16
A	US 6 313 251 B1 (TOH HUAN KIAK ET AL) 6. November 2001 (2001-11-06) Spalte 2, Zeile 1 - Spalte 13, Zeile 44 -----	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vogel, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012962

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0224123 A	03-06-1987	CA 1290489 C	08-10-1991
		DE 3682031 D1	21-11-1991
		EP 0224123 A2	03-06-1987
		JP 1920177 C	07-04-1995
		JP 6045658 B	15-06-1994
		JP 62129337 A	11-06-1987
		US 4959429 A	25-09-1990
DE 19652338 A1	18-06-1998	AU 5856998 A	15-07-1998
		DE 59704899 D1	15-11-2001
		WO 9827125 A1	25-06-1998
		EP 0946616 A1	06-10-1999
		ES 2165637 T3	16-03-2002
		JP 2001506293 T	15-05-2001
		US 6365686 B1	02-04-2002
US 4591626 A	27-05-1986	JP 1890823 C	07-12-1994
		JP 6015579 B	02-03-1994
		JP 61073705 A	15-04-1986
		JP 60090204 A	21-05-1985
		JP 1878839 C	07-10-1994
		JP 6004689 B	19-01-1994
		JP 60099111 A	03-06-1985
		DE 3484047 D1	07-03-1991
		EP 0141610 A2	15-05-1985
		US RE34061 E	08-09-1992
US 6313251 B1	06-11-2001	AT 199916 T	15-04-2001
		AU 709040 B2	19-08-1999
		AU 5680796 A	18-12-1996
		WO 9638486 A1	05-12-1996
		BR 9608514 A	08-06-1999
		CA 2221939 A1	05-12-1996
		CN 1185789 A ,C	24-06-1998
		DE 69612195 D1	26-04-2001
		DE 69612195 T2	02-08-2001
		EP 0828766 A1	18-03-1998
		IL 118440 A	23-12-2001
		JP 11507087 T	22-06-1999
		US 6166158 A	26-12-2000
		US 5977276 A	02-11-1999